

A fulvosavak vassal képzett vegyületeiről

BÉRES TIBOR és KIRÁLY ILONA

Orvostudományi Egyetem Gyógyszerismereti Intézet, Budapest

Régóta ismeretes, hogy a növények anyagcseréjében a vas nélkülözhetetlen. A növényeknek csak igen kis mennyiségű vasra van ugyan szükségük, hiánya azonban súlyos elváltozásokat okoz. A vashiány legszembetűnőbben a klorofill-szintézisben okoz zavart és a levelek megsárgulásában mutatkozó klorozisnak nevezett hiánybetegséget idézi elő. A klorofillképzés fotooxidációs folyamat, melyben a vas indirekt szerepet játszik, katalizátorként vesz részt. A klorofill vasat nem tartalmaz; a kloropasztok sztromájában van.

Régebbi irodalmi adatok alapján [3, 5, 15] ismeretes, hogy a vas kis koncentrációban a növekedésre jellegzetes és jelentős stimuláló hatást fejt ki; viszont nagyobb vas-koncentráció a növekedést gátolhatja [4].

Remy és Rosing [9] szerint a nyers humuszsavakban levő vas pl. az *Azotobacter* növekedésére serkentő hatást gyakorol. Az irodalomban ezenkívül még számtalan utalást találunk a vasnak egyes penészgombák és baktériumok növekedését serkentő hatására.

A vasnak a növényi fermentumok, különösen az oxidációs enzimek (citokromok, oxidázok, peroxidázok) felépítésében és működésében van fontos szerepe.

A növény a szükséges vasat a talajból általában ferro ion alakjában veszi fel.

Niklowsky és társa [6] növényélettani kísérleteiben, vízkultúrában, tőzegből nyert huminsavak hatására a növények levelei intenzív mélyzöld színűvé váltak. Ennek magyarázatára Niklowsky is osztja némely más szerző [7] azon véleményét, hogy a huminanyagok a növények ferri ion felvételét könnyítik meg.

A vasnak az emberi szervezetben is igen fontos szerepe van. Az emésztőrendszer felső szakaszából felszívódó vas a vészérumban β_1 -globulinhoz (transzferrin) kötődik és így kerül az egyes szervekbe. Főként a májban, lépben és a csontvelőben a vas fehérjéhez kötötten ún. ferritin alakjában raktározódik. Legnagyobb a hemoglobin vasszükséglete. A sejtekben levő vas jelentőségét mutatja, hogy a sejtenzimek: mioglobinn, citokromok, kataláz, peroxidáz felépítéséhez szükséges.

A vasterápiát az orvosi gyakorlatban vérszegénységeknél már nagyon régen alkalmazták, a modern orvosi irodalomban pedig már sokan rámutattak a szövetvasnak — az enzimekben levő vasnak — jelentőségére is.

Schirokauer [10] és később Starkenstein [13] vizsgálatai kiderítették, hogy a vas *ionizált ferrosav* alakban szívódik fel. Ezért a gyógyászatban jelenleg a ferrokészítményeket alkalmazzák, következésképpen a gyógyszeriparban a vaskészítmények ferro-alakban való stabilizálása a főprobléma. A stabilizálásra igen alkalmasnak bizonyult az aszkorbinsav, mely a ferri-vasat ferrová redukálja; ezért számos gyógyszerkészítményben használják ezt a kombinációt (Ferroplex, Ferroredoxon).

Előző munkánkban [1, 2] kimutattuk, hogy a tőzegfulvosavaknak is van az aszkorbinsavhoz hasonló redukálókereje, ezért adják az ismert aszkorbinsav reakciókat (α — α' -dipiridiles, diklórfenolindofenolos, bromatometriás, ammóniummolibdenátos). A tőzegfulvosav redukálókerejét kvantitatíve meghatároztuk — és mivel szerkezeti képlete eddig nem ismert — aszkorbinsavra átszámítva fejeztük ki. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy az α — α' -dipiridiles módszerrel kapott értékek nagyobbak

a többi eljárásokkal kapott eredményeknél. A dipiridiles módszer lényege az, hogy a vizsgált anyag (aszcorbinsav, tőzegfulvosav) a ferriammóniumsulfátból a ferrivasat ferrová redukálja, mely az α — α' -dipiridillel vörös színű, kolorimetriásan jól mérhető ferrodipiridilkomplexet képez.

Ezt a módszert használtuk fel a továbbiakban arra, hogy a magasabb redukálóérték magyarázatát megkeressük és a tőzegfulvosavaknak a ferri-vasra kifejtett redukáló hatását részletesebben tanulmányozzuk.

Az irodalmi adatok szerint a fulvosavak vas- és alumíniumvegyületekkel, elsősorban szeszkvioxidhidrátokkal komplex vegyületeket képeznek. Ezzel a kérdéssel többek között Ponomarjéva [8] foglalkozott behatóbban a podzoltalajok képződési feltételeit vizsgálva. Kísérletei során azt tapasztalta, hogy ha az oldatok pH-ját 5-ig közömbösítette, a fulvosavak és a ferri- és alumíniumoxidok — komplex szerves-szervetlen gél alakjában — kicsapódtak és újból oldatba mentek át, ha a reakciós elegyet gyengén meglúgosította. Tyurin [14] pedig a talajfulvosavak meghatározására kidolgozott módszerével a fulvosavakat alumíniumhidroxiddal kb. pH 5-nél két frakcióra: kicsapódó és oldatban maradó részre különítette el.

Kísérleteink során célul tűztük ki:

1. a tőzeg lúgos feltárásával és a huminsavak sósavval való lecsapásával nyert nyers tőzegfulvosav oldat pH 5-nél leváló csapadékának vizsgálatát.

2. A sósavas nyers tőzegfulvosav-oldatban levő vas állapotának vizsgálatát, tehát hogy a vas ferro vagy ferri, illetőleg ionizált állapotban vagy komplex kötésben van-e jelen.

3. A tőzegfulvosav oldat ferrivasra kifejtett redukáló hatásának és feltételeinek vizsgálatát.

4. A tőzegfulvosav vassal képezett vegyületeinek vizsgálatát.

5. A nyers tőzegfulvosav oldatból kromatográfiával nyert frakciók vastartalmának vizsgálatát.

Kísérleteink során vizsgált kémiai tulajdonságok biokémiai szempontból is jelentősnek látszanak. Különösen újabb kutatások utalnak arra, hogy a komplex kötésben levő fémek bizonyos fermentumok, különösen az oxidációs enzimek építőköveiben szerepelnek.

Az emésztőtraktusban végbemenő, eddig egyáltalában nem ismert fulvosav-huminsav képződési folyamatokban pl. a vas felszívódásában, a ferro-ferrivas viszony alakulásában, jelentős szerepet játszhatnak az ilyen típusú komplex vegyületek. Az eddig tapasztalt terápiás eredményeink szerint a nyers tőzegfulvosav-oldatban levő és a napi fulvosav dózisban adott 7—12 mg ferrovas a gyógyászatban közismert vasterápia pozitív eredményeit is mutatta. Így pl. egyes vérszegénységeknél a vörösvérsejtszám és a hemoglobin mennyiségének emelkedését eredményezte, roboráló hatást fejtett ki stb. Ezen a téren a jelenleg is folyamatban levő kísérleteinkről orvosi vonatkozásban fogunk rövidesen beszámolni.

Kísérleti rész

Kísérleteink során a tőzeg lúgos feltárásával és a huminsavak sósavval való lecsapásával nyert kb. 1%-os nyers tőzegfulvosav-oldat közömbösítésekor pH 5-nél vörösesbarna csapadék képződik, melynek hamutartalma 65,8% volt és a kationok közül Ca, Al, Fe, Mg és Na-t tartalmazott. A szüredék további óvatos közömbösítésekor pH 6—7 között újabb csapadékot kaptunk, melynek hamutartalma 82,58% volt,

a főalkotórészek közül Ca és Mg az előbbinél nagyobb mennyiségben, Na ugyanolyan arányban, Fe és Al csak nyomokban volt található. Tehát a vas pH 5-nél gyakorlatilag teljesen leválasztható a fulvosav-oldatból. Ezekből a kísérletekből kiderült, hogy a kb. 1% szerves anyagot tartalmazó nyers tőzegfulvosav-oldat anorganikus alkatrészeket és ezek között vasat is tartalmaz. Az oldat vastartalmát 20–24 mg%-nak találtuk.

1. A nyers tőzegfulvosav oldat ferro és ferrivas tartalmának meghatározása

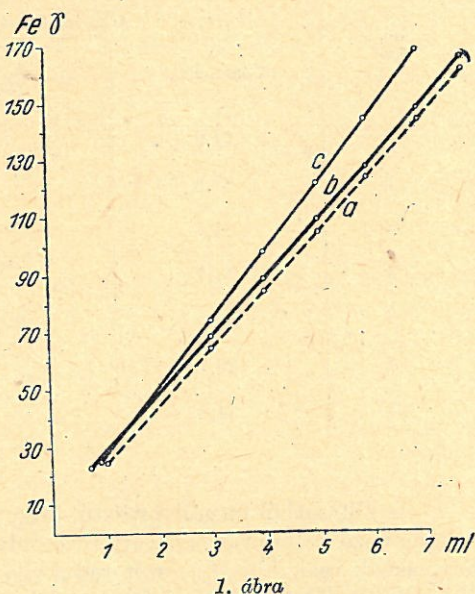
a) *Ferrovas meghatározás.* A meghatározást Schulek és Floderer [11, 12] α — α' -dipiridiles módszerével végeztük. A vizsgálandó oldatot úgy készítettük, hogy az eredeti 1%-os tőzegfulvosav 10 ml-éhez 1 ml 20%-os foszforos savat adtunk és 100 ml-re hígítottuk. Ennek a törzsoldatnak 1–8 ml-éhez 100 ml-es mérőlombikban 0,4 ml 1%-os α — α' -dipiridil-oldatot, 10 ml 20%-os ammóniumacetát-oldatot adtunk, desztillált vízzel 100 ml-re kiegészítettük. A lombikot sötét helyre téve $\frac{1}{2}$ óra múlva S 50 színszűrőt használva, 30 mm-es küvettában mértük az oldat extinkcióját. Az összehasonlító oldatokat hasonló módon készítettük, azonban dipiridil-oldat helyett 0,4 ml 96%-os alkoholt adtunk (0,436 E 100 ml-ként 100 γ vasat jelez).

b) *Összes vas meghatározását* úgy végeztük, hogy a bemért 1–8 ml törzsoldathoz 1–1 ml 2%-os aszkorbinsav oldatot adva 10 percig állni hagytuk és ezután az előbbi módszert alkalmaztuk.

c) *A nyers tőzegfulvosav-oldat vastartalmának meghatározása roncsolással.* A roncsolást Schulek és Floderer [11] szerint végeztük. 10 ml nyers tőzegfulvosav oldatot porcelántálban vízfürdőn szárazra pároltunk, majd 2 ml koncentrált kén-savat és cseppenként 1 ml 30%-os perhidrolt adva hozzá, először vízfürdőn hevítettük, majd 2 ml perhidrollal Kjeldahl-lombikba átmosva és még további 2 ml tömény perhidrol hozzácepegetése közben fél órán át forraltuk. Ezután 100 ml-re desztillált vízzel feltöltve, végeztük el az előbbi módszerrel a ferro és összes vastartalom meghatározását. A kapott kísérleti eredmények szerint a vizsgált oldat a roncsolás után még 64 γ /ml ferrovasat tartalmaz az eredeti 218 γ /ml vastartalomból. Az össz-vastartalom emelkedése feltehetően a komplexkötésben levő vas roncsolás alatti felszabadulásával magyarázható, erre vonatkozólag azonban további kísérleteket még nem végeztünk.

Az a), b), c) kísérletek eredményeit az 1. ábrában tüntettük fel.

A vizsgált oldat a kapott eredmények középértékeként 21,8 γ /ml ferrovasat és 24 γ /ml összes vasat ($\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$) tartalmaz. Tekintve, hogy az eredeti oldat tízszeres hígítását vizsgáltuk, tehát az eredeti 1%-os tőzegfulvosav oldat ml-ként 218 γ ferro- és 240 γ összes vasat tartalmaz.



1. ábra

A nyers, 1%-os tőzegfulvosav-oldat ferro- és összes vastartalmának meghatározása; a) ferrovastartalom; b) összes vastartalom; c) összes vastartalom roncsolás után

Mivel a tőzeg nem homogén anyag, a különböző feltárásokkal nyert tőzegfulvosav-oldatok vastartalmát is meghatároztuk és azt találtuk, hogy a ferrovastartalmuk 20—25 mg%, illetve összes vastartalmuk 22—28 mg% között ingadozik.

Tehát a kb. 1%-os nyers tőzegfulvosav sósavas oldatában a vas túlnyomórészt ferrovassal alakban van. A tőzegfulvosav ferrovastartalma megmagyarázza az előző dolgozatunkban leírt (2), az oldat redukálóképességének vizsgálatakor az α — α' -dipiridiles módszerrel kapott, más módszerhez képest magasabb értékeket.

2. A tőzegfulvosav ferrivasra kifejtett redukáló hatásának vizsgálata

Az eredeti tőzegfulvosav tízszeresre hígított oldatának 1—7 ml-éhez 1—1 ml, kb. 50 γ /ml ferrivasat tartalmazó ferriklorid-oldatot adtunk. Ezután 2, illetve 18 órán át állni hagytuk majd az előbbi módszerrel meghatároztuk ferro- és összes vastartalmát. A hozzáadott ferriklorid-oldat Fe^{+++} -tartalmát részben külön mérésel meghatározva, részben az előbbi sorozatmérésből levonva a hozzáadott tőzegfulvosav-oldat ismert vastartalmát — ml-ként azt 47,6 γ -nak találtuk. A kísérleti eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A tőzegfulvosav 1^o/₁₀-es oldatának ferrivasra kifejtett redukáló hatása

ml oldat	A hozzáadott 47,6 γ ferrivasból redukált ferrovassal γ -ban			
	2 óra múlva	k. é. γ /ml	18 óra múlva	k. é. γ /ml
1	21,9		23,2	
2	27,0		28,1	
3	31,1		27,4	
4	34,7		28,4	
5	26,0	29,3	28,2	28,4
6	29,7		32,9	
7	34,9		30,6	

A táblázatból megállapítható, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között a különböző mennyiségben vett tőzegfulvosav-oldat a hozzáadott azonos mennyiségű ferrivasnak csak kb. $\frac{2}{3}$ részét redukálja ferrová. Schulek és Floderer [11, 12] megállapították, hogy a ferrivas kénessavval való redukciója ferrovassá foszforsav jelenlétében csak részleges, viszont aszkorbinsavval végzett redukció még húszszeres mennyiségű foszforsav jelenlétében is 10 perc alatt végbemegy. Vizsgálataink szerint a tőzegfulvosav ferrivas-redukáló képessége szintén akadályozott (pl. 80-szoros mennyiségű foszforsav jelenlétében). Foszforsav távollétében azonban a tőzegfulvosav a ferrivasat már két óra alatt ferrovassá redukálja. Kísérleti eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze és a 2. ábrán grafikusan ábrázoltuk.

2. táblázat

A tőzegfulvosav 1 ‰-es oldatának ferrivasra kifejtett redukáló hatása foszforsav jelenlétében, Fe^{+++} tartalom γ -ban

ml oldat	a) eredeti oldat	b) eredeti oldat + 47,6 γ Fe^{+++} + + H_3PO_4	c) eredeti oldat + 47,6 γ Fe^{+++} + H_3PO_4 + + C-vit.	d) c) pontban kapott értékből 47,6 γ Fe^{+++} levonva
1	21,8	20,9	63,3	15,7
2	45,9	47,5	90,1	43,5
3	67,0	67,0	108,7	61,1
4	82,4	99,1	131,4	83,0
5	108,3	119,0	155,5	107,9
6	131,9	142,2	183,0	132,7
7	152,3	164,9	207,3	159,7

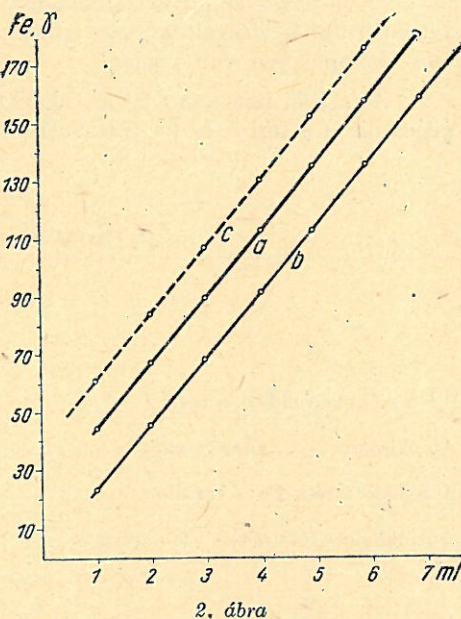
3. A tőzegfulvosav vaskomplex vegyületeinek vizsgálata

Kísérleti eredményeink, melyek szerint a pH 5, illetve pH 6—7 között lecsapódó részek magas hamutartalmuak és főalkat-részként a felsorolt kationokat tartalmazzák, azt a lehetőséget vetették fel, hogy a tőzegfulvosavak képesek további kationok megkötésére és így megfelelő pH-nál esetleg teljes mennyiségben lecsaphatók. A kationok közül ebből a szempontból vassal végeztünk vizsgálatokat, mivel megismertük a tőzegfulvosav ferrivasra kifejtett redukáló hatását.

a) A tőzegfulvosav vassal képzett vegyületeinek előállítása. 1400 ml eredeti nyers tőzegfulvosav (1‰-os) sósavas oldatához 50 ml vízben oldott 7 g kristályos ferroszulfátot adtunk, majd tömény nátronlúggal óvatosan pH 5-ig semlegesítettük. A keletkezett csapadékot egy éjszakán át állni hagytuk, majd szűrtük és súlyállandóságig 50 fokon szárítottuk; 4,514 g szürkésbarna anyagot kaptunk (I. preparatum).

A szüredéket nátronlúggal tovább közböcsítve pH 6—7 közt további csapadék vált le, melyet hasonlóan kezelve 5,668 g vörösbarna port nyertünk (II. preparatum).

A szüredékhez további 50 ml vízben



2. ábra

A nyers, 1‰-es tőzegfulvosav-oldat ferrionra kifejtett redukáló hatása (hozzáadott ferrivas 47,6 γ); a) a redukált ferrovas tartalom 2 h és 18 h múlva; b) a meghatározott ferrovas tartalom foszforsav jelenlétében; c) a meghatározott ferrovas tartalom foszforsav jelenlétében aszkorbinsavval redukálva

oldott 5 g kristályos ferroszulfátot adtunk és lúggal semlegesítve, pH 7—8 között újabb csapadékot nyertünk, melyből azonos kezelés után 3,101 g még vörösebb árnyalatú barna színű port kaptunk.

A szüredékhez még további 50 ml vízben oldott 5 g kristályos ferroszulfátot adva és nátronlúggal pH 8-ig lúgosítva szűrés és szárítás után 4,389 g anyagot kaptunk, mely méginkább vöröses árnyalatú volt.

A csapadékok leválása során, az eredeti majdnem meggyvörös színű tözegfulvosav-oldat fokozatosan világosodott és az utolsó csapadék leválása után majdnem teljesen elszíntelenedett.

b) *A lecsapással nyert termékek ferro- és ferrivastartalmának meghatározása.* Az I. és II. preparatum 0,2 g-ját 50 ml 0,1 n sósavval 24 órán át állni hagyva oldottuk. Oldatlanul maradt 0,0079 g, mely maradék az eredeti bemért anyag 3,95%-a; az oldatlanul maradt anyag hamutartalma 34,14%, tehát jelentékeny mennyiségű szerves anyagot tartalmaz.

A szüredéket 100 ml-re kiegészítettük és 5 ml-et ismét 100 ml-re hígítottuk. Ennek a törzsoldatnak 3, 5, 7 és 10 ml-ével végeztük el a ferro-, ill. összes vastartalom meghatározását, az előbbieken ismertetett módszerrel. A kapott eredményeket százalékban kifejezve, középtértékben a 3. táblázatban tüntettük fel.

c) *A ferro- és ferrivas fulvosavhoz való kötésének vizsgálata.* Kísérleteink során azt a kérdést is vizsgáltuk, hogy a levált csapadékban a vas ferro, illetve ferri alakban, vagy komplexben van-e jelen.

Az előbbi pontban leírt kísérletekben 24 órás szobahőmérsékleten való állás után végeztük el a ferro- és ferrivas meghatározást. Ha a lecsapással nyert anyagot 0,1 n

3. táblázat

A fulvosavas vas csapadék vizsgálata

	Fulvosavas vas	
	I. csapadék %	II. csapadék %
0,1 n sósavban oldatlan rész	3,95	15,00
Az oldatlan rész hamu- tartalma	34,14	45,34
A feloldott rész Fe ⁺⁺ tartalma	8,50	12,90
A feloldódott rész összes vas tartalma	10,60	16,60

sósavban néhány percig való rázogatóssal oldottuk, (kevesebb oldódott fel) azonnal szűrtük és így végeztük el a meghatározást, azt az érdekes jelenséget tapasztaltuk, hogy a ferrovas értékek igen alacsonyak voltak, míg az aszkorbinsavval való redukció után kapott összes vas mennyisége független volt az oldástól a meghatározásig eltelt időtartamtól. Ha a meghatározást az oldás után 24 órával végeztük, magas ferrovas értéket kaptunk, mely 48 órás állás után sem növekedett.

Az a kísérleti eredmény, mely szerint az oldat ferrovas-tartalma sósavas oldás után az idővel folyamatosan növekszik és csak bizonyos idő múlva éri el a maximális értékét,

kézenfekvővé tette azt a következtetést, hogy a vas a fulvosavval mozgékony komplex vegyületet képez. Sósavas fulvosav oldatban az ionizált és komplex kötésben levő vas közötti egyensúly csak bizonyos idő elteltével áll be. Ennek a feltevésnek igazolására a fulvosavas-vas I. preparatum (csapadék) 0,2 g-ját 50 ml 0,1 n nátronlúgban 24, illetve 48 órai állással oldottuk, az oldhatatlan részt leszűrve a szürendéket 100 ml-re hígítottuk, amikor szép sötétnarancssárga színű oldatot kaptunk. Az oldat 5 ml-éhez 5 ml 0,1 n sósavat adtunk, majd 100 ml-re felhígítva, az oldat 5, 7, 10 és 15 ml-ével végeztük el a ferro-, ill. összes vas meghatározását (3. ábra).

A grafikonokból látható, hogy az előbbi, a közvetlenül sósavban oldott anyag meghatározásakor kapott eredményekhez hasonló értékeket kaptunk. Ezek az eredmények, továbbá az a tény, hogy a fulvosavas vas 0,1 n lúgban is oldódik, azt bizonyítják, hogy a csapadékban a vas nem oxid, vagy hidroxid, és nem só alakjában, hanem komplex kötésben van jelen. Ezt a feltételezést alátámasztja még az a kísérleti eredmény is, hogy meghatározott mennyiségű ferrivas-hoz különböző mennyiségű tőzegfulvosav-oldatot hozzáadva, ugyanazon idő alatt csak bizonyos hányada redukálódik ferrovassá. A redukálódott mennyiség független a hozzáadott fulvosav mennyiségétől, tehát a redukálóerő növelésével nem fokozódik a redukálódott vas mennyisége (1. táblázat).

Az oldatok összes vastartalmának meghatározásakor kapott eredmények viszont azt mutatták, hogy az aszkorbinsav képes a teljes vasmennyiség azonnali redukciójára. Ezt a megállapítást alátámasztjuk azokkal a kísérleti eredményekkel is, melyeket a fulvosavas-vas készítmények koncentrált kénsavas-perhidrolos roncsolásával kaptunk.

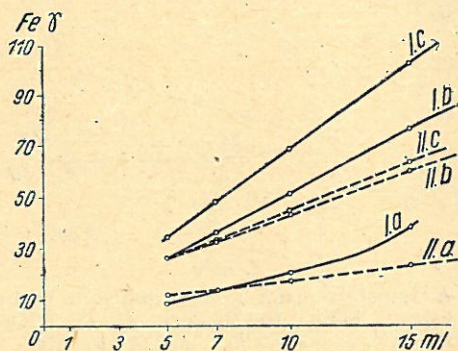
További kísérleteinkkel kívánjuk felderíteni a fulvosavas-vas komplex kérdését, és tisztázni a ferro-, a ferri- és a komplex kötésben levő vas pH-tól függő egyensúlyi viszonyait. (Az oldatban ammóniumrodaniddal ferrivas is kimutatható.)

Tekintve, hogy régebbi kísérleteink során is a fulvosavakat, mint redox-rendszer jellegű vegyületeket ismertük meg [1], feltételezhetjük, hogy a ferrocisztein vegyületeknél tapasztalt jelenségekhez hasonlóakat fogunk találni. A ferrocisztein komplex vegyületekben pl. a ferrovas ferrivassá való oxidációját ugyanis maga a koordinált cisztein végzi. Ebben és a hasonló komplex vegyületek esetében a komplex központi atomja az oxidációs katalizátor szerepét játsza.

4. A tőzegfulvosavakból kromatográfiával nyert frakciók vastartalmának vizsgálata

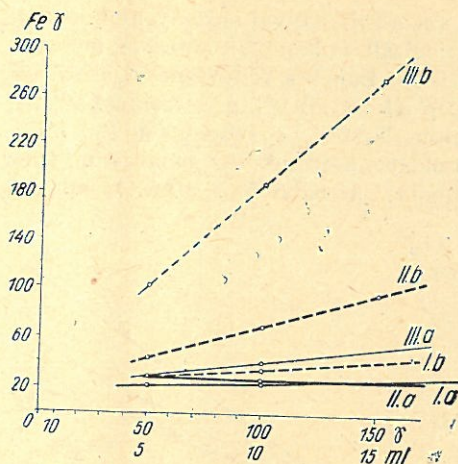
Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a tőzegfulvosavhoz kötött vas igen mozgékony komplex kötésben van. Ezért kromatográfiás módszerrel vizsgáltuk, hogy a ferro-, ill. ferrivas hogyan oszlik meg a tőzegfulvosav kromatográfiásan szétválasztott frakciói között.

A kromatográfiás szétválasztást az előző dolgozatunkban [2] közölt módszerrel végeztük.



3. ábra

A fulvosavas-vas csapadék ferro-, és összes vas-tartalmának meghatározása. I. Savas oldással (0,1 n sósav) II. Lúgos oldással a) ferrovas-tartalom oldás után azonnal meghatározva, b) ferrovastartalom 24 és 48 óra múlva meghatározva, c) összes vastartalom (független az időtől).



4. ábra

A tőzegfulvosavak kromatográfiásan elválasztott három frakciójának (I., II., III.), ferro-, és összes vastartalmának meghatározása a) ferrovas-tartalom, b) összes vastartalom

kifejezettebb biológiai hatást is — az előző dolgozatunkban közölt kísérleti eredmények szerint [2]. 2. A ferrovas-tartalom mindhárom kromatografált frakcióban aránylag igen alacsony, relatíve legmagasabb a legelső (III) frakcióban.

Összefoglalás

1. Megállapítottuk, hogy a tőzeg lúgos feltárásával és a huminsavak sósavval való lecsapásával nyert nyers tőzegfulvosav oldat a kationok közül Ca, Mg, Al, Na és Fe-t tartalmaz. Az oldatot pH 5-ig közömbösítve szerves-szervetlen anyagokat tartalmazó csapadékot kaptunk, melyben a vas jóformán kvantitatíve levált.

2. Kimutattuk, hogy a sósavas nyers tőzegfulvosav-oldat a vasat gyakorlatilag majdnem egészében ferro alakban tartalmazza (1. ábra).

3. A tőzegfulvosav a hozzáadott további ferrivas redukciójára képes. Ezt a redukáló hatást foszforsav jelenléte akadályozza. A tőzegfulvosav teljesleges mennyiségével nem tudtuk a hozzáadott ferrivasat kvantitatíve ferrová redukálni, mert ezt feltehetően komplex képződési reakció megakadályozza (2. ábra).

4. A tőzegfulvosavak vassókkal pH 5–8 között kölcsönösen lecsaphatók.

5. A tőzegfulvosavas-vas csapadékban a vas komplex alakban is jelen van, nemcsak 0,1 n sósavban, hanem 0,1 nátronlúgban is oldódik.

6. A tőzegfulvosavas-vas csapadék ferrovastartalmát savas oldás után azonnal meghatározva alacsony értéket mutat — viszont 24 órai állás után mérve, már jelentős ferrovas tartalma van (3. ábra II).

Ugyanezt tapasztaltuk a csapadék lúgos oldása után megsavanyított oldat esetében is. Tehát a tőzegfulvosavak a vasat savas közegben könnyen ionizálódó alakban tartják és vele igen mozgékony vegyületeket képeznek.

Az eredeti nyers tőzegfulvosav oldat neutralizált és vákuumban bepárolt szárazmaradékának 10 g-ját 100 ml 96%-os alkohol és 0,5 ml tömény sósav elegyében oldottuk (oldatlan maradt 6 g anyag, főként kristályos nátriumklorid).

Az alkoholos oldat 90 ml-ét 16 cm hosszú, 3 cm átmérőjű Brockmann-féle alumíniumoxid oszlopon leszívattuk, majd 150 ml alkohollal utánamosztuk. Az oszlopot 3 részre vágtuk szét és az alkoholt 60 fokon szárítószekrényben elűztük. Az egyes frakciókat 5×20 ml n sósavval eluáltuk. Ezekből az oldatokból tízszeres hígítással nyert törzsoldatok 5, 10, 15 ml-ével végeztük el a ferro-, illetve összes vastartalom meghatározásokat (4. ábra).

A kísérleti eredményeket feltüntető grafikonokból megállapítható, hogy: 1. A vastartalom túlnyomórészt az oszlop alsó részén adszorbeálódott III. frakcióhoz kötődött. Érdekes, hogy ugyanez a frakció mutatja a legerősebb redukáló-, és ugyanakkor a leg-

7. A kromatográfiás eljárással szétválasztott tőzegfulvosav frakciók közül az oszlop alsó részén adszorbeálódott frakció — mely legerősebb redukáló és biológiai hatásokat is mutatta — tartalmaz legnagyobb mennyiségű vasat. Mindhárom frakció ferrovas-tartalma aránylag alacsony volt.

Érkezett: 1957. április 23.

Irodalom

- [1] Béres, T. & Király, I.: *Agrokémia és Talajtan*. 5. 245. 1956.
- [2] Béres, T. & Király, I.: *Agrokémia és Talajtan*. 6. 55. 1957.
- [3] Katayama, T.: *Bull. Coll. Agric. Tokyo*. 7. 91. 1906.
- [4] Mayer, A.: *Journ. f. Landwirtsch.* 40. 19. 1892.
- [5] Nazari, V.: *Rend. Acc. Linc. Roma (II)* 19. 361. 1910.
- [6] Niklewsky, B. & Wojciechowski, J.: *Bodenkunde u. PflErnähr.* 4. 294. 1937.
- [7] Olsen, C.: *C. R. Carlsberg*. 1930. 18. n. Bassalik I. c. Cit. in: *Niklewsky, B. & Wojciechowski, J.: Bodenkunde u. PflErnähr.* 4. 294. 1937.
- [8] Ponomarjeva, V. V.: *Pocsvovedenie*. 11. 1949.
- [9] Remy, Th. & Rösing, G.: *Zbl. Bakt.* II. 30. 349. 1911.
- [10] Schirokauer, H.: *Verdaunungs- u. Stoffwechselkrankheiten*. 2. 3. 1909.
- [11] Schulek, E. & Floderer, J.: *Magy. Gyógysz. Tud. Ért.* 15. 210. 1939.
- [12] Schulek, E. & Floderer, J.: *Magy. Gyógysz. Tud. Ért.* 16. 240. 1940.
- [13] Starkenstein, R.: *Med. Klin.* 22. 47. 1936.
- [14] Tyurin, I. V.: *Tr. pocsv. in-ta im. Dokucsajeva. Moszkva*. 23. 1940.
- [15] Uchiyama, S.: *Bull. Imp. Centr. Agr. St. Japan*. 1. 37. 1907.

О СОЕДИНЕНИЯХ ФУЛЬВОКИСЛОТ С ЖЕЛЕЗОМ

Т. Береш и И. Кирай

Институт испытания лекарств Медицинского Университета, Будапешт (Венгрия)

Резюме

1. Установили, что растворы сырых фульвокислот торфа, полученных в щелочной вытяжке торфа после осаждения гуминовых кислот соляной кислотой, содержат катионы Ca, Mg, Al, Na и Fe. Нейтрализуя этот раствор до pH—5 получили осадок, содержащий органические и неорганические вещества, в которых содержится большое количество железа.

2. Показали, что солянокислый раствор сырых фульвокислот торфа содержит железо почти полностью в ферро-форме (рис. 1).

3. Фульвокислоты торфа способны к восстановлению дополнительно прибавленного ферри-железа. Такая восстановительная способность приостанавливается в присутствии фосфорной кислоты. Но даже избыточное количество фульвокислот не было способным количественно восстанавливать ферри-железа в ферро-железо. Здесь могут играть роль комплексные реакции (рис. 2).

4. Фульвокислоты торфа в присутствии солей железа взаимно выпадают в осадок при pH 5—8.

5. В осадке фульвокислот торфа и железа последний находится в виде комплексного соединения, и растворяется не только в 0,1 н. соляной кислоте, но и в 0,1 н. NaOH.

6. В случае быстрого определения содержания феррожелеза в осадке фульвокислот торфа и железа после растворения его в кислоте, получили низкие величины, но после 24 часового стояния уже обнаружено значительное содержание ферро-железа (рис. 3. II.).

Такое же явление было замечено после растворения осадка в NaOH и последующего его подкисления. Значит, в кислой среде фульвокислоты торфа содержат железо в легко ионизированной форме и образуют с ним очень подвижные соединения.

7. После хроматографического распределения фульвокислот торфа было установлено, что та фракция, которая была адсорбирована на нижней части трубки имеет наибольшую восстановительную способность и биологическое влияние, одновременно содержит железо в наибольшем количестве. Содержание ферро-железо во всех трех фракциях было относительно низким.

The Iron Compounds of Fulvo-Acids

T. BÉRES and I. KIRÁLY

Institute of Pharmacognosy, Medical University, Budapest (Hungary)

Summary

1. In the raw turf fulvo acid solution, obtained through alkaline digest of turf and precipitating the humin acids with HCl, the following cations were found: Ca, Mg, Al, Na, and Fe. By neutralizing the solution to pH 5.0 it yields an organic-inorganic precipitate, containing practically all iron of the solution.

2. It is shown, that the raw acid solution of turf fulvoacids contain practically the whole iron in the Fe^{+++} -form.

3. The turf fulvoacid is capable of reducing the added Fe^{+++} ions. This reducing action is inhibited by phosphoric acid. The excess of turf fulvo acid was not able to reduce quantitatively the added Fe^{+++} , which is due probably to reactions leading to complex formation.

4. Turf fulvo-acids and Fe salts precipitate each other between pH 5—8.

5. In this precipitate the iron is present in complex form; it is soluble both in 0.1 N HCl and 0.1 N NaOH.

6. The Fe^{++} content of the iron-and-turf-fulvoacid precipitate determined immediately after dissolving the precipitate in acid was found to be low. After standing for 24 hours the precipitate shows remarkable Fe^{++} content (Fig. 3/II).

The same was experienced after acidifying the alkaline solution of the precipitate. Thus, in acid solution the turf fulvoacids hold the iron in an easily ionizable form and they form with it very mobile compounds.

7. The turf fulvoacid fraction obtained by column chromatography — which showed the strongest reducing and biological activities — holds the highest amount of iron. All three fractions had relatively low Fe^{++} contents.

Fig. 1. Determination of ferrous and total iron in the crude, 0.1% solution of peat fulvo-acid: a) content of ferrous iron, b) total iron content, c) total iron content after destruction.

Fig. 2. Reducing power of the crude, 0.1% solution of peat fulvo-acid, referred to ferric ions (47.6 micrograms of ferric iron added); a) content of reduced ferrous iron after 2 and 18 hrs., b) content of ferrous iron determined in the presence of phosphoric acid, c) content of ferrous iron determined in the presence of phosphoric acid by reduction with ascorbic acid.

Fig. 3. Determination of ferrous and total iron in the iron fulvate precipitate. I. On dissolving by acid (0.1 N hydrochloric acid). II. On dissolving by alkali a) content of ferrous iron determined instantaneously after dissolving the precipitate, b) same as under a), determined 24 and 48 hrs. after dissolving the precipitate, c) content of total iron (independent of time of standing).

Fig. 4. Content of ferrous and total iron in three fractions (I, II and III) of peat fulvo-acids separated by chromatography.